

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3181296号

(P3181296)

(45) 発行日 平成13年 7 月 3 日 (2001. 7. 3)

(24) 登録日 平成13年 4 月 20 日 (2001. 4. 20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

C

10/40

10/40

Z

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-523502

(86) (22) 出願日 平成 8 年 12 月 20 日 (1996. 12. 20)

(86) 国際出願番号 P C T / J P 9 6 / 0 3 7 3 8

(87) 国際公開番号 W O 9 7 / 2 3 9 1 8

(87) 国際公開日 平成 9 年 7 月 3 日 (1997. 7. 3)

審査請求日 平成 10 年 7 月 6 日 (1998. 7. 6)

(31) 優先権主張番号 特願平7-338438

(32) 優先日 平成 7 年 12 月 26 日 (1995. 12. 26)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 999999999

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 14 番 10 号

(72) 発明者 金井 宏行

和歌山県和歌山市湊 1334 花王株式会社  
研究所内

(74) 代理人 999999999

弁理士 古谷 馨 (外 3 名)

審査官 三宅 正之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質及びそれを含む非水系二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (補正後) 有効成分としてのリチウムマンガ複合酸化物と、アルミニウム、マグネシウム、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の非マンガ金属元素からなる粉末状正極活物質であって、前記非マンガ金属元素は、前記粉末状正極活物質を構成する微粒子の少なくとも一部の表層部分に、式:  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{(2-y)}\text{O}_4$  (式中、Mは、Al、Mg、V、Cr、Fe、Co、Ni又はZnを示し、xは0超1以下の数であり、yは0超1以下の数である) で示される構造で存在することを特徴する粉末状正極活物質。

【請求項 2】 (削除)

【請求項 3】 有効成分としてのリチウムマンガ複合酸化物と、アルミニウム、マグネシウム、バナジウム、ク

ロム、鉄、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の非マンガ金属元素からなる粉末状正極活物質であって、酸化マンガ、オキシ水酸化マンガ及び水酸化マンガからなる群から選ばれた少なくとも一種からなる粉体の表面に、前記非マンガ金属元素の酸化物、オキシ水酸化物及び水酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種を被着させる工程、そのように調製された、酸化マンガ、オキシ水酸化マンガ及び水酸化マンガからなる群から選ばれた少なくとも一種と、前記非マンガ金属元素の酸化物、オキシ水酸化物及び水酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種とを含む粉体を、水酸化リチウムもしくはリチウムを含む塩と混合し、混合物を調製する工程、及び、その混合物を、300~1000℃の温度に保持する工程を経て調製されたことを特徴とする粉末状正極活物質。

【請求項4】請求項1記載の粉末状正極活物質、負極活物質、及びリチウム塩を含む非水電解液からなる非水電解液二次電池。

【請求項5】請求項3記載の粉末状正極活物質、負極活物質、及びリチウム塩を含む非水電解液からなる非水電解液二次電池。

【請求項6】酸化マンガン、オキシ水酸化マンガン及び水酸化マンガンからなる群から選ばれた少なくとも一種を主たる成分として含む粉末を、アルミニウム、マグネシウム、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の非マンガン金属元素の水溶性塩を含む水溶液に懸濁し、懸濁液を調製する工程1、その懸濁液に塩基を加えて中和する工程2、工程1及び2を経て調製された、主たる成分としての、酸化マンガン、オキシ水酸化マンガン及び水酸化マンガンからなる群から選ばれた少なくとも一種と、アルミニウム、マグネシウム、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の非マンガン金属元素の酸化物、オキシ水酸化物及び水酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種とを含む粉末を、水酸化リチウムもしくはリチウムを含む塩と混合し、混合物を調製する工程3、及び、その混合物を、300～1000℃の温度に保持する工程4からなる、非水電解液二次電池用正極活物質の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 発明の背景

##### 発明の属する技術分野

本発明は、非水電解液二次電池用正極活物質、その製造方法及びその正極活物質を含む非水電解液二次電池に関する。更に詳しくは、本発明は、非水電解液二次電池用正極活物質の改良に関する。

##### 関連技術の記述

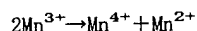
リチウムイオン二次電池には、従来主流であるニッケルカドミウム二次電池やニッケル水素二次電池に比較して、高いエネルギー密度（充電済み電池から電池体積当たりに取り出せる仕事量）を有するという特長がある。そこで、現今の携帯用電子機器に対する小型化、軽量化という要請とも相まって、リチウムイオン二次電池の開発が精力的に進められている。

現在市販されているリチウムイオン二次電池では、正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$ で表されるリチウムコバルト複合酸化物が用いられている。 $\text{LiCoO}_2$ は、優れた活物質であり、それを用いた二次電池は、充放電容量が大きく、かつ安定した充放電サイクル耐久特性を有する。しかし、その原料の一つであるコバルトは、それを含む鉱物の資源量が少ないため、高価である。そのため、 $\text{LiCoO}_2$ に替る正極活物質としての、 $\text{LiNiO}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物、及び $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等で表されるスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物の利用が検

討されている。これらのうち、リチウムマンガン複合酸化物は、その原料価格が低く、かつ環境に対する負荷が最も少ない。それ故、その実用化に対する要望は強い。

しかしながら、リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池は、充放電サイクル耐久特性が充分でない。即ち、繰り返し充放電を行うことにより、電池容量が劣化するという難点がある。この現象は、例えばGummowらによる論文（R. J. Gummow, A. de Kock, 及びM. M. Thackeray, Solid State Ionics, Vol. 69, p. 59-67 (1994) 参照）に記述されているように、リチウムマンガン複合酸化物に関する以下の性質に由来して生じるものと考えられている。

その第一には、特に放電状態で、下式の不均化反応が生じ、その結果生成する $\text{Mn}^{2+}$ イオンが電解液中へ溶出するという性質が挙げられる。これは不可逆反応であり、従って、 $\text{Mn}^{2+}$ イオンの電解液中への溶出により、リチウムマンガン複合酸化物結晶が劣化する。



第二には、やはり放電状態において、Jahn-Teller効果に起因すると考えられる正方歪が、その結晶中に生じるという性質が挙げられる。これも、一般に、リチウムマンガン複合酸化物を用いた二次電池の充放電サイクル耐久特性を劣化させる。

リチウムマンガン複合酸化物のこのような欠点を改善し、それを用いた二次電池の充放電サイクル耐久特性を向上させるために、マンガンの一部を他元素で置き替えて得られる、式： $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{(2-y)}\text{O}_4$ （式中、Mは、Ti、Ge、Fe、Co、Cr、Zn、Ni、Al等の金属元素を示し、xは0超1以下の数であり、yは0超1以下の数である）で示されるスピネル化合物の使用が提案されている（例えば、J. M. Tarascon, D. Guyomard, Electrochem. Soc., Vol. 139, p. 937 (1991) 参照）。これらの金属元素の中でも、とりわけ、コバルトでマンガンの一部を置換することは、リチウムマンガン複合酸化物結晶の劣化抑制に有効であることが明らかになっている。実際、コバルトを含め、これらの金属元素を用いてマンガンの一部を置換して得られた複合酸化物を、正極活物質として用いてなる二次電池は、いずれも、（もとのリチウムマンガン複合酸化物二次電池に比較すれば）この充放電サイクル耐久特性が向上した。しかし、そのような電池では、初期充放電容量の大きな低下が観察された（例えば、李ら、第36回電池討論会（1995年9月12～14日、京都）予稿集181頁、電気化学協会電池技術委員会による、参照）。

##### 発明の開示

##### 発明の概要

上記の如く、従来提案された方法により、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いた二次電池の充放電サイクル耐久特性は改善される。例えば、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に異種金属元素を均一に添加する方法によって、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 中のMnの一部をその異種金属元素で置換した場合、そのような方法で作られた複合酸化

物を用いた二次電池は、改善された充放電のサイクル耐久特性を有している。しかし、この場合には、異種金属元素の添加によって生じる、電池の充放電容量の低下の問題が解決されていない。

本発明は、従来の非水電解液二次電池用正極活物質における問題点を改善する方法を提供するものである。

鋭意検討の結果、本発明者は、リチウムマンガン複合酸化物微粒子の特に表面付近に、コバルトなどの非マンガン金属元素が存在すると、そのような複合酸化物微粒子を正極活物質として用いてなる二次電池においては、その充放電容量が大きく低下することなく、その充放電サイクル耐久特性に関する上記の問題が改善されることを見出した。本発明は、このような知見を基に完成された。このように、本発明は、リチウムマンガン複合酸化物微粒子の特に表面部分の劣化を抑制することにより、従来技術における問題を解決するものである。

即ち、本発明第一の態様は、有効成分としてのリチウムマンガン複合酸化物と、アルミニウム、マグネシウム、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の非マンガン金属元素からなる粉末状正極活物質であって、前記非マンガン金属元素は、前記粉末状正極活物質を構成する微粒子の少なくとも一部の表層部分に存在することを特徴とする粉末状正極活物質に関する。

前記粉末状正極活物質を構成する微粒子の少なくとも一部の表層部分、即ち、非マンガン金属元素が存在する部分、は、式： $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{(2-y)}\text{O}_4$ （式中、Mは、Al、Mg、V、Cr、Fe、Co、Ni又はZnを示し、xは0超1以下の数であり、yは0超1以下の数である）で示される構造を有することが好ましい。

また、本発明第二の態様は、有効成分としてのリチウムマンガン複合酸化物と、アルミニウム、マグネシウム、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の非マンガン金属元素からなる粉末状正極活物質であって、酸化マンガン、オキシ水酸化マンガン及び水酸化マンガンからなる群から選ばれた少なくとも一種からなる粉体の表面に、前記非マンガン金属元素の酸化物、オキシ水酸化物及び水酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種を被着させる工程、そのように調製された、酸化マンガン、オキシ水酸化マンガン及び水酸化マンガンからなる群から選ばれた少なくとも一種と、前記非マンガン金属元素の酸化物、オキシ水酸化物及び水酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含む粉体を、水酸化リチウムもしくはリチウムを含む塩と混合し、混合物を調製する工程、及び、その混合物を、300～1000℃の温度に保持する工程を経て調製されたことを特徴とする粉末状正極活物質に関する。

更に、本発明第三の態様は、上記の粉末状正極活物質のうちのいずれか、負極活物質、及びリチウム塩を含む

非水電解液からなる非水電解液二次電池に関する。

加えて、本発明第四の態様は、酸化マンガン、オキシ水酸化マンガン及び水酸化マンガンからなる群から選ばれた少なくとも一種を主たる成分として含む粉体を、アルミニウム、マグネシウム、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の非マンガン金属元素の水溶性塩を含む水溶液に懸濁し、懸濁液を調製する工程1、その懸濁液に塩基を加えて中和する工程2、工程1及び2を経て調製された、主たる成分としての、酸化マンガン、オキシ水酸化マンガンからなる群から選ばれた少なくとも一種と、アルミニウム、マグネシウム、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の非マンガン金属元素の酸化物、オキシ水酸化物及び水酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種とを含む粉体を、水酸化リチウムもしくはリチウムを含む塩と混合し、混合物を調製する工程3、及び、その混合物を、300～1000℃の温度に保持する工程4からなる、非水電解液二次電池用正極活物質の製造方法に関する。

本発明第三の態様の非水電解液二次電池は、少なくとも、正極活物質、負極活物質、リチウム塩を含む非水電解液からなる二次電池において、該正極活物質がリチウムマンガン複合酸化物をその有効成分とする粉体粒子を含み、その粉体粒子の全部またはその一部が、その粒子製造過程において、粒子表面に非マンガン金属元素が被着されたものであることを特徴とする非水電解液二次電池を包含する。

本発明第四の態様の非水電解液二次電池用電極活物質の製造方法は、酸化マンガン及び／又は（オキシ）水酸化マンガンを主たる成分とする粉体をコバルト塩を含む水溶液中に懸濁し、アルカリを作用させて当該粉体粒子の表面に酸化コバルト及び／又は（オキシ）水酸化コバルトを被着せしめることにより得られる粉体と、水酸化リチウムもしくはリチウムを含む塩とを混合し、300～1000℃の温度に保持することを特徴とする非水電解液二次電池用電極活物質の製造方法を包含する。

以下に、本発明を詳細に説明する。

#### 発明の詳細な説明

本発明の正極活物質は、粉末形状を有する、即ち粉体である。また、その粉体を構成する微粒子の直径は、0.02～40μmの広い範囲から選択することができるが、粉体の製造及びその電池系への適用の容易性という観点からは、0.1～40μmが好適である。

本明細書において、「微粒子」という用語は、球形を意味するものではなく、粉末を構成する小さな粒子のそれぞれを指す。従って、「微粒子」の概念には、球状のもののみならず、例えば針状、米粒状、繊維状等のものも包含される。

本発明の粉末状正極活物質を構成する微粒子は、その

有効成分としてリチウムマンガン複合酸化物を含むが、その微粒子の中の少なくとも一部は、その表層部分に、特定の非マンガン金属元素を更に含有する。

本発明において用いられる非マンガン金属元素は、アルミニウム、マグネシウム、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種である。これらの中、特に、クロム、アルミニウム、コバルト及びニッケルが好適であり、コバルト及びニッケルが更に好適であり、コバルトが最も好適である。また、これらの非マンガン金属元素のうち、クロム、鉄、コバルト及びニッケルが、一群をなす。

本発明における、「その表層部分に、特定の非マンガン金属元素が存在する微粒子」とは、例えば、リチウムマンガン複合酸化物微粒子の表面に、前記特定の非マンガン金属元素を含有するリチウムマンガン複合酸化物（即ち、非マンガン金属元素／リチウム／マンガン複合酸化物）が付着してなるものや、リチウムマンガン複合酸化物微粒子に、その表層部分からコア部分にかけて、表層部分は高くコア部分は低い（好ましくは0）という濃度勾配をもって、前記特定の非マンガン金属元素が含有されてなるものが挙げられる。濃度勾配は、連続的であっても不連続であってもよい。

後者について、更に説明すると、次の通りである。即ち、後者の微粒子は、特定の非マンガン金属元素が、微粒子表層から内部に向かって拡散されているという形態を有しており、従って、その形態は、非マンガン金属元素がリチウムマンガン複合酸化物中に均一に含まれている、いわゆるドーブ構造とは、区別される。非マンガン金属元素としてコバルトを用いた場合を例に挙げ、具体的に述べると、そのような微粒子においては、微粒子表層部分が微粒子内部よりも相対的に高い濃度でコバルトを含有しており、その微粒子内部は、コバルトを含有しない本来のリチウムマンガン複合酸化物であるか、又はその微粒子表層部分よりも相対的に低い濃度でコバルトを含有する。

また、本発明の粉末状正極活物質の他の態様は、有効成分としてのリチウムマンガン複合酸化物と、前記特定の非マンガン金属元素からなり、酸化マンガン、オキシ水酸化マンガン及び水酸化マンガンからなる群から選ばれた少なくとも一種からなる粉体の表面に、前記特定の非マンガン金属元素の、酸化物、オキシ水酸化物及び酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種を被着させる工程、そのように調製された粉体を、水酸化リチウムもしくはリチウムを含む塩と混合し、混合物を調製する工程、及び、その混合物を、300～1000℃の温度に保持する工程を経て調製されたことを特徴とする。その製造工程の詳細については、後記する。

酸化マンガンの例としては、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 及び $\text{Mn}_2\text{O}_7$ が挙げられる。オキシ水酸化マンガンの例としては、 $\text{MnO}(\text{OH})$ 及び $\text{MnO}(\text{OH})_2$ が挙げられる。水酸

化マンガンの例としては、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ が挙げられる。

また、酸化マンガン、オキシ水酸化マンガン及び水酸化マンガンからなる群から選ばれた少なくとも一種からなる粉体として、それらの化合物中のマンガンの一部が他の元素（例えば、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、チタン、亜鉛、クロム、コバルト、ニッケル、鉄）で置き換わったものからなる粉体を用いてもよい。

ここにおいて、「被着」という用語は、付着のみならず、前記したように、外部（表層付近）が高くて内部が低いという濃度勾配（それは、連続的であっても不連続であってもよい）をもって、非マンガン金属元素が含有されている状態をも包含する概念である。

上記の本発明の粉末状正極活物質において、リチウムマンガン複合酸化物部分は、式： $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ （式中、 $x$ は、0超1以下の数値を示す）で表されるスピネル型構造を有することが好ましい。また、本発明の粉末状正極活物質を構成する微粒子の少なくとも一部の表層部分、即ち、非マンガン金属元素が存在する部分、は、式： $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{(2-y)}\text{O}_4$ （式中、 $\text{M}$ は、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 又は $\text{Zn}$ を示し、 $x$ は0超1以下の数であり、 $y$ は0超1以下の数である）で示される構造を有することが好ましい。

次いで、本発明の非水電解液二次電池用粉末状正極活物質の製造方法を説明する。以下においては、非マンガン金属元素がコバルトである場合について説明するが、上記の非マンガン金属元素のいずれを用いた場合でも、同様の効果が得られる。

本発明に係る正極活物質の製造方法の一例は、次の通りである。即ち、酸化マンガン、オキシ水酸化マンガン及び水酸化マンガンからなる群から選ばれた少なくとも一種を主たる成分とする粉体を、水溶性コバルト塩を含む水溶液に懸濁し、懸濁液を調製する（工程1）。次いで、好ましくは空気又は酸素をその懸濁液に吹き込みながら、塩基（アルカリ）をその懸濁液に加え、中和する（工程2）。この中和の操作により、酸化マンガン、オキシ水酸化マンガン及び水酸化マンガンからなる群から選ばれた少なくとも一種を主たる成分とする粉体の表面に、コバルトの、酸化物、オキシ水酸化物及び水酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種を被着させる。即ち、コバルトの、酸化物、オキシ水酸化物及び水酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の層を沈積させる。このように調製された粉体を、水洗し、乾燥後、水酸化リチウム、又はリチウムを含む塩と混合し、混合物を調製する（工程3）。この混合物を、空気又は酸素雰囲気中、300～1000℃、好ましくは400～900℃の温度に、好ましくは3～100時間保持する（工程4）。このようにして、本発明の正極活物質が得られる。

水溶性コバルト塩を含む水溶液は、水溶性コバルト塩の水溶液であってもよいが、水溶性コバルト塩と水溶性マンガン塩とを含む水溶液であれば、更に好ましい。後

者を使用する場合、コバルトとマンガンの、酸化物、オキシ水酸化物又は水酸化物の層が形成される。

水溶性コバルト塩の例としては、塩化コバルト、硝酸コバルト及び硫酸コバルトが挙げられる。水溶性マンガン塩の例としては、塩化マンガン、硝酸マンガン及び硫酸マンガンが挙げられる。

中和のために用いられる塩基とは、水溶液中において解離して水酸イオンを生じ、酸を中和して塩を生ずる物質をいう。その具体例としては、水酸化ナトリウム、アンモニア及び水酸化カリウムが挙げられる。塩基は、そのまま用いてもよいが、適当な濃度の水溶液の形態で用いるのが、作業性の点で好ましい。

リチウムを含む塩の例としては、水酸化リチウム、硝酸リチウム及び炭酸リチウムが挙げられる。

酸化マンガン、オキシ水酸化マンガン及び水酸化マンガンからなる群から選ばれた少なくとも一種と、特にその表層部分にコバルトを含む粉体と、水酸化リチウム、又はリチウムを含む塩との混合物を、300～1000℃の温度に保持することにより、コバルトリチウムマンガン複合酸化物が生成される。但し、コバルトリチウムマンガン複合酸化物は、主にその表層部分を構成し、そのコア部分は、主にリチウムマンガン複合酸化物からなる。この際の温度が300℃未満であれば、反応の進行が遅く、一方、1000℃を超えると、前記のコバルトを含む粉体を構成する微粒子が融解したり、あるいは、コバルトの拡散が速くなるために、コバルトが微粒子のコア部分にまで拡散してしまう。

本発明の粉末状正極活物質の製造方法の他の例は、次の通りである。即ち、酸化マンガンあるいは炭酸マンガン、硝酸マンガン等のマンガン塩を、水酸化リチウム、又は硝酸リチウム等のリチウム塩と混合し、混合物を調製する。次いで、その混合物を加熱し、リチウムマンガン複合酸化物を得る。このリチウムマンガン複合酸化物は、前記のスピンネル型構造を有するものであることが好ましい。このようにして調製されたリチウムマンガン複合酸化物に、コバルトを添加する。

コバルトの添加は、例えば次のようにして行う。即ち、リチウムマンガン複合酸化物を、コバルトの水溶性塩、及び任意にマンガンの水溶性塩を含む水溶液に懸濁する。その懸濁液に、水酸化リチウム（塩基）を加えて中和に至らせる。懸濁液中の固形分を、水洗し、乾燥する。このようにして得られた粉体を、水酸化リチウム、又はリチウムの塩と混合し、得られた混合物を、300～1000℃に加熱する。これにより、リチウムマンガン複合酸化物の表層付近に、コバルトを添加することができる。リチウムマンガン複合酸化物を懸濁させるための水溶液は、コバルトの水溶性塩とマンガンの水溶性塩の両者を含むものであるのがよい。

また、上記懸濁液に、水酸化リチウムを加え、次いで、得られた懸濁液から水分を、例えばロータリーエバ

ポレータを用いて蒸発させ、蒸発残分を、300～1000℃に加熱することによっても、上記と同様の正極活物質を得ることができる。

リチウムマンガン複合酸化物に、コバルトのみを添加する場合（即ち、コバルトの水溶性塩を含み、マンガンの水溶性塩を含まない水溶液を用いる場合）は特に、焼成を、長時間もしくは比較的高温で行うのがよい。この焼成により、コバルトが拡散される。その際、例えば焼成時間が短すぎると、微粒子表面に、リチウムマンガン複合酸化物とは酸化還元特性の異なるリチウムコバルト酸化物層が形成され、その結果、電極性能が劣化する。

上記の本発明に係る不正極活物質の製造方法において、非マンガン金属元素は、マンガンに対して0.1～20モル%用いるのが好ましい。懸濁液の水相の、非マンガン金属元素の水溶性塩の濃度は、当該元素の量が0.05～5重量%となる濃度が好ましい。また、水溶性マンガン塩を含む水溶液を用いる場合には、懸濁液の水相の、水溶性マンガン塩の濃度は、マンガンの量が0.05～5重量%となる濃度が好ましい。懸濁される粉体は、非マンガン金属元素の水溶性塩、及び任意に水溶性マンガン塩を含む水溶液の量を基準にして、2～40重量%となる量を用いるのが好ましい。リチウムのマンガンに対する比率は、前記したスピンネル型複合酸化物が生じるような比率であるのがよい。

本発明の非水電解液二次電池は、前記した本発明の正極活物質のうちのいずれかと、負極活物質と、リチウム塩を含む非水電解液からなる。

本発明の電池において、陽極は、通常は、正極活物質、導電材、及びこれらを基質に固定するための結合剤から構成される。導電材の例としては、カーボンブラック、天然及び人造グラファイト、炭素繊維、及びアルミニウムやステンレス等の金属の粉末が挙げられる。また、結合剤の例としては、ポリフッ化ビニリデン、4フッ化エチレン樹脂（例えば、テフロンという商品名で市販されているもの）、及びスチレン-ブタジエンゴム、イソプレンゴム等の合成ゴムが挙げられる。

陰極は、通常は、負極活物質と結合剤から構成される。負極活物質の例としては、天然及び人造グラファイト、低結晶性炭素、酸化錫及び金属リチウムが挙げられる。また、結合剤の例としては、陽極を構成する結合剤の例として挙げられたものが挙げられる。

本発明の非水電解液二次電池では、電解質はリチウム塩である。本発明において用いられるリチウム塩の例としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 及び $\text{LiPF}_6$ が挙げられる。また、その電解質を溶解させる非水電解液の例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,3-ジオキソラン、N-メチルオキサゾリジノン及びγ-ブチrolakトロンが挙げられる。

本発明の粉末状正極活物質は、その有効成分としての

リチウムマンガン複合酸化物と、コバルト等の特定の非マンガン金属元素からなり、当該粉末を構成する微粒子は、その表面にその内部よりも多くの前記非マンガン金属元素を含む。このことにより、特に深い放電に達した際に、特に微粒子表面付近に生じやすい電極性能の劣化が抑制される。

従来の、その有効成分としてのリチウムマンガン複合酸化物と、更にコバルトを含有する正極活物質では、コバルトを含有しない正極活物質と比べて、それを用いた電池の充放電容量が減少した。しかし、本発明における粉末状正極活物質においては、その粉末を構成する微粒子内部には、コバルト等の特定の非マンガン金属元素が低比率でのみ含まれているか、あるいは、実質的に含まれていない（即ち、本来のリチウムマンガン複合酸化物である）。従って、微粒子内部においては、コバルト等の特定の非マンガン金属元素の添加によって生じる、充放電容量の損失を生じない。

一方、正極活物質へのコバルトの添加は、充放電サイクル耐久特性の向上に効果があることは、従来から知られている。そのような効果を得るために必要なコバルト等の特定の非マンガン金属元素の量は、従来のコバルト等の金属元素を、リチウムマンガン複合酸化物微粒子全体に対して均一に添加する場合に比較して、本発明においては少量に抑えることも可能である。従来の、コバルトを微粒子全体に均一に添加する場合、即ちドーブ構造を形成する場合、においては、コバルトの量は、マンガンの量に対して10～20モル%程度が適当とされていたが、本発明では、それ以下の添加量であっても、充放電サイクル耐久特性の改善効果が得られる場合がある。

#### 実施例

以下に、本発明を、具体的な実施例を示して詳細に説明する。但し、本発明がこれらの実施例のみに限定されるものでないことは、言うまでもない。

以下の実施例における「部」は、「重量部」を表す。

#### 実施例 1

長軸1～2  $\mu\text{m}$ 、軸径0.1～0.3  $\mu\text{m}$ の針状オキシ水酸化マンガン ( $\text{MnOOH}$ ) (中央電気工業社製) 44部を、塩化コバルト六水和物を6部と塩化マンガン四水和物を5部含む水溶液1000部に懸濁させる。得られた懸濁液に、空気を吹き込みながら、水酸化ナトリウム水溶液（濃度:4重量%）を滴下し、中和する。中和後の懸濁液を2時間攪拌する。その後、その懸濁液を濾過し、固形分を回収する。固形分をイオン交換水で洗浄し、次いで150℃のオーブンで乾燥する。このようにして、粉体を得る。

得られた粉体 ( $\text{Mn}:\text{Co}=20:1$  (モル比)) の中の8.0部を、1.95部の水酸化リチウム一水和物と混合する。得られた混合物を、成型器を用いて錠剤状に成形する。これを600℃に72時間保持し、リチウムマンガンスピネル複合酸化物を主たる成分とする正極活物質を得る。

正極活物質15部、グラファイト1部、アセチレンブラック1部、ポリフッ化ビニリデン1.5部及びN-メチルピロリドン35部を、互いに混合し、次いで、ホモミキサーで互いに分散させる。得られた混合物を、アルミ箔上に塗布し、乾燥する。このようにして、塗膜を調製する。

得られた塗膜を、直径18mmの大きさの円形（活物質重量：約20mg）に切り、陽極を作製する。

#### (特性評価)

このようにして作製された陽極と、リチウム対極とを用いて、充放電特性を測定した。具体的には、3.3～4.3 Vの範囲内の電圧で、且つ、0.5mAの定電流で充放電を行い、充放電電気を測定した。

電極間のセパレーターには、ポリエチレン多孔膜、電解液には、ジメチルカーボネートとエチレンカーボネート (1/1 (重量比)) との混合液、電解質には、 $\text{LiPF}_6$  (1モル/リットル) を用いた。

#### 実施例 2

市販の二酸化マンガンを、600℃の温度で5時間という条件下に、熱処理に供する。そのような熱処理を受けて調製されたマンガン酸化物30部を、塩化コバルト六水和物を6部含む水溶液500部に懸濁させる。得られた懸濁液に、空気を吹き込みながら、攪拌下に水酸化ナトリウム水溶液（濃度:4重量%）を滴下し、中和する。中和後の懸濁液を2時間攪拌する。その後、その懸濁液を濾過し、固形分を回収する。固形分をイオン交換水で洗浄し、次いで150℃のオーブンで乾燥する。このようにして、粉末を得る。

得られた粉末8.0部 ( $\text{Mn}:\text{Co}=10:0.7$  (モル比)) を、2.0部の水酸化リチウム一水和物と混合する。得られた混合物を、実施例1と同様の方法により成形し、熱処理し、粒子径約5  $\mu\text{m}$ の、リチウムマンガン複合酸化物を主たる成分とする正極活物質を得る。

得られた正極活物質を用い、実施例1と同様の方法で、陽極を作製する。

その陽極を用い、実施例1と同様の方法で、特性評価を行った。

#### 実施例 3

市販の炭酸マンガンを、600℃の温度で5時間という条件下に、熱処理に供する。そのような熱処理を受けて調製されたマンガン酸化物（粒子径：約5  $\mu\text{m}$ ）を、実施例2と同様の方法で処理し、粉末 ( $\text{Mn}:\text{Co}=10:0.7$  (モル比)) を得る。

得られた粉末8.0部を、2.0部の水酸化リチウム一水和物と混合する。得られた混合物を、実施例1と同様の方法により熱処理し、リチウムマンガン複合酸化物を主たる成分とする正極活物質を得る。

得られた正極活物質を用い、実施例1と同様の方法で、陽極を作製する。

その陽極を用い、実施例1と同様の方法で、特性評価

を行った。

#### 比較例 1

実施例 1 で用いたと同じ針状オキシ水酸化マンガン 8 部を、2 部の水酸化リチウム水和物と混合する。得られた混合物を、成型器を用いて錠剤状に成形する。これを 600℃に 72 時間保持し、リチウムマンガン複合酸化物を主たる成分とする正極活物質を得る。

得られた正極活物質を用い、実施例 1 と同様の方法で、陽極を作製する。

その陽極を用い、実施例 1 と同様の方法で、特性評価を行った。

#### 比較例 2

二酸化マンガン 7.56 部を、1.9 部の水酸化リチウム水和物と混合する。得られた混合物を、成型器を用いて錠剤状に成形する。これを 600℃に 72 時間保持し、リチウムマンガン複合酸化物を主たる成分とする正極活物質を得る。

得られた正極活物質を用い、実施例 1 と同様の方法で、陽極を作製する。

その陽極を用い、実施例 1 と同様の方法で、特性評価を行った。

#### 比較例 3

二酸化マンガン 7.56 部を、1.14 部の炭酸コバルト及び 2.2 部の水酸化リチウム水和物と混合する。得られた混合物を、成型器を用いて錠剤状に成形する。これを 800℃に 72 時間保持し、リチウムマンガン複合酸化物を主たる成分とする正極活物質を得る。この正極活物質においては、コバルト元素は、正極活物質を構成する微粒子

の表層部分に偏在せず、全体に均一に存在している。

得られた正極活物質を用い、実施例 1 と同様の方法で、陽極を作製する。

その陽極を用い、実施例 1 と同様の方法で、特性評価を行った。

#### 比較例 4

炭酸マンガン 10 部を、1.14 部の炭酸コバルト及び 2 部の水酸化リチウム水和物と混合する。得られた混合物を 800℃に 72 時間保持し、リチウムマンガン複合酸化物を主たる成分とする正極活物質を得る。この正極活物質においては、コバルト元素は、正極活物質を構成する微粒子の表層部分に偏在せず、全体に均一に存在している。

得られた正極活物質を用い、実施例 1 と同様の方法で、陽極を作製する。

その陽極を用い、実施例 1 と同様の方法で、特性評価を行った。

上記実施例及び比較例にて行われた特性評価の結果を、表 1 に示す。

その結果から明らかなように、本発明の正極活物質を用いると、従来のリチウムマンガン複合酸化物を主たる成分とする正極活物質を用い場合（比較例 1 及び 2）に比べて、電池の充放電サイクル耐久特性に優れ、かつ、初期充放電容量は、ほぼ同等である。一方、コバルト元素が均一に存在するリチウムマンガン複合酸化物を主たる成分とする正極活物質を用いた場合（比較例 3 及び 4）は、比較例 1 及び 2 に比べ、初期充放電容量の低下が著しい。

表 1

	重量当たりの初期充放電容量 (比較例 2 のリチウムマンガン複合酸化物を 100 とする)	容量維持率	
		20 サイクル	50 サイクル
実施例 1	92	0.97	0.97
実施例 2	92	0.96	0.94
実施例 3	92	0.96	0.94
比較例 1	100	0.80	0.73
比較例 2	100	0.76	0.69
比較例 3	85	0.94	0.92
比較例 4	85	0.94	0.92

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平 2 - 60056 ( J P , A )  
特開 平 4 - 87152 ( J P , A )  
特開 平 4 - 233169 ( J P , A )  
特開 平 5 - 21067 ( J P , A )  
特開 平 5 - 166510 ( J P , A )  
特開 平 7 - 235292 ( J P , A )

(58) 調査した分野 (Int. Cl. <sup>7</sup>, D B 名)

H01M 4/58  
H01M 4/02 - 4/04  
H01M 10/40



JP 3181296

KAO Co

---

## CLAIMS

---

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] The lithium manganese multiple oxide and aluminum as an active principle, (After amendment) It is the powdered positive active material which consists of a non-[ which was chosen from the group which consists of magnesium, vanadium, chromium, iron, cobalt, nickel, and zinc / at least / a kind of ] manganese metallic element. Said non-manganese metallic element is formula:  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  (M among a formula) to some [ at least ] surface parts of the particle which constitutes said powdered positive active material. aluminum, Mg, V, Cr, Fe, Co, nickel, or Zn -- being shown -- x -- 0 -- super- -- one or less number -- it is -- y -- 0 -- super- -- one or less number -- it is -- the powdered positive active material which carries out the description of existing with the structure shown.

[Claim 2] (Deletion)

[Claim 3] The lithium manganese multiple oxide as an active principle, and aluminum, magnesium, It is the powdered positive active material which consists of a non-[ which was chosen from the group which consists of vanadium, chromium, iron, cobalt, nickel, and zinc / at least / a kind of ] manganese metallic element. On the front face of the fine particles which were chosen from the group which consists of manganese oxide, oxy-manganese hydroxide, and manganese hydroxide and which consist of a kind at least The process which was chosen from the group which consists of the oxide, oxy-hydroxide, and hydroxide of said non-manganese metallic element and on which a kind is made to put at least, it was chosen out of the group which consists of the manganese oxide, oxy-manganese hydroxide, and manganese hydroxide which were prepared such -- with a kind at least The fine particles which were chosen from the group which consists of the oxide, oxy-hydroxide, and hydroxide of said non-manganese metallic element and which contain a kind at least Powdered positive active material characterized by being prepared through the process which holds the process which is mixed with the salt containing a lithium hydroxide or a lithium, and prepares mixture, and its mixture in temperature of 300-1000 degrees C.

[Claim 4] Powdered positive active material according to claim 1, a negative-electrode active material, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery that consists of nonaqueous electrolyte containing lithium salt.

[Claim 5] Powdered positive active material according to claim 3, a negative-electrode active material, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery that consists of nonaqueous electrolyte containing lithium salt.

[Claim 6] The fine particles which were chosen from the group which consists of manganese oxide, oxy-manganese hydroxide, and manganese hydroxide and which contain a kind as a main component at least Aluminum, magnesium, vanadium, chromium, iron, cobalt, It suspends in the water solution containing the water solubility salt of at least a kind of non-manganese metallic element chosen from the group which consists of nickel and zinc. Were prepared through the process 1 which prepares suspension, the process 2 which adds a base to the suspension and is neutralized, and processes 1 and 2. it was chosen out of the group which consists of the manganese oxide, oxy-manganese hydroxide, and manganese hydroxide as a main component -- with a kind

at least Aluminum, magnesium, vanadium, chromium, iron, cobalt, The oxide of at least a kind of non-manganese metallic element chosen from the group which consists of nickel and zinc, The fine particles which were chosen from the group which consists of an oxy-hydroxide and a hydroxide and which contain a kind at least The manufacture approach of the positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries which is mixed with the salt containing a lithium hydroxide or a lithium, and consists of a process 4 which holds the process 3 which prepares mixture, and its mixture in temperature of 300-1000 degrees C.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

Technical field to which background invention of invention belongs This invention relates to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery containing the positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries, its manufacture approach, and its positive active material. Furthermore, this invention relates to amelioration of the positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries in detail. Description of a related technique As compared with the nickel cadmium rechargeable battery and nickel hydrogen rechargeable battery which are the mainstream conventionally, there are the features of having high energy density (workload which can be taken out from a charged cell to per cell volume) in a rechargeable lithium-ion battery. Then, development of a rechargeable lithium-ion battery is conjointly furthered for a request called the miniaturization to a present portable electronic device, and lightweightizing energetically.

In the rechargeable lithium-ion battery by which current marketing is carried out, the lithium cobalt multiple oxide expressed with  $\text{LiCoO}_2$  is used as positive active material.  $\text{LiCoO}_2$  is the outstanding active material, and the rechargeable battery using it has a large charge-and-discharge capacity, and has the stable charge-and-discharge cycle durable property. However, since the cobalt which is one of the raw material of the has few amounts of resources of the mineral containing it, it is expensive. Therefore, use of the lithium nickel multiple oxide expressed with  $\text{LiNiO}_2$  as positive active material replaced with  $\text{LiCoO}_2$  and the lithium manganese multiple oxide which has the Spinel structure expressed with  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  grade is considered. Among these, the raw material price of a lithium manganese multiple oxide is low, and there are few loads to an environment. So, the request to the utilization is strong.

However, the rechargeable battery using the lithium manganese multiple oxide as positive active material does not have an enough charge-and-discharge cycle durable property. That is, there is a difficulty that cell capacity deteriorates, by performing repeat charge and discharge. It is thought that this phenomenon originates in the property of the following related with a lithium manganese multiple oxide, and is produced as described by the paper (R. J. Gummow, A. de Kock and M. M. Thackeray, Solid State Ionics, Vol. 69, p.p. 59 -67 (1994) reference) by Gummow and others.

In the state of discharge, especially in the first place [ the ], the disproportionation of a bottom type arises, and the property in which the  $\text{Mn}^{2+}$  ion generated as a result is eluted into the electrolytic solution is mentioned to it. This is irreversible reaction, therefore a

lithium manganese multiple oxide crystal deteriorates by the elution to the inside of the electrolytic solution of  $Mn^{2+}$  ion.

$2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + Mn^{2+}$  The property in which square distortion considered to originate in the Jahn-Teller effectiveness arises during the crystal in a discharge condition too is mentioned to the second. Generally this also degrades the charge-and-discharge cycle durable property of the rechargeable battery using a lithium manganese multiple oxide. formula:  $Li_x My Mn_{(2-y)} O_4$  (the inside of a formula, and M -- metallic elements, such as Ti, germanium, Fe, Co, Cr, Zn, nickel, and aluminum, -- being shown -- x -- 0 -- super- -- it is one or less number.) which replaces some manganese by other elements and is obtained in order to improve such a fault of a lithium manganese multiple oxide and to raise the charge-and-discharge cycle durable property of the rechargeable battery using it y -- 0 -- super- -- one or less number -- it is -- use of the spinel compound shown is proposed (for example, J.M.Tarascon, D.Guyomard, Electrochem.Soc., Vol.139, p.937 (1991) reference). It is clear that it is effective in degradation control of a lithium manganese multiple oxide crystal to divide and to permute some manganese with cobalt also in these metallic elements. This charge-and-discharge cycle durable property of rechargeable battery [ each ] which actually comes to use the multiple oxide which permuted some manganese and was obtained using these metallic elements including cobalt as positive active material improved (when comparing with the lithium manganese multiple oxide rechargeable battery of a basis). However, by such cell, the big fall of initial charge-and-discharge capacity was observed (for example, \*\* et al., the collection of the 36th cell debate (12-September 14, 1995, Kyoto) drafts reference by 181 pages and the electrochemistry association cell technical committee).

Outline of indication invention of invention Like the above, the charge-and-discharge cycle durable property of the rechargeable battery using  $LiMn_2O_4$  improves by the approach by which the conventional proposal was made. For example, when a part of Mn in  $LiMn_2O_4$  is permuted by  $LiMn_2O_4$  by the dissimilar metal element by the approach of adding a dissimilar metal element to homogeneity, the rechargeable battery using the multiple oxide made by such approach has the improved cycle durable property of charge and discharge. However, the problem of a fall of the charge-and-discharge capacity of a cell produced by addition of a dissimilar metal element is not solved in this case.

This invention offers the approach of improving the trouble in the conventional positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries.

The above-mentioned problem about the charge-and-discharge cycle durable property found out wholeheartedly being improved without the charge-and-discharge capacity falling [ this invention person ] greatly in the rechargeable battery of a lithium manganese multiple oxide particle which will come to use such a multiple oxide particle as positive active material if non-manganese metallic elements, such as cobalt, exist especially near a front face as a result of examination. This invention was completed based on such knowledge. Thus, this invention comes to solve the problem in the conventional technique by [ of a lithium manganese multiple oxide particle ] controlling especially degradation of a surface part.

That is, the first mode of this invention is powdered positive active material which consists of a non-[ which was chosen from the group which consists of the lithium manganese multiple oxide, aluminum and magnesium, the vanadium, the chromium, the iron, the cobalt, nickel, and zinc as an active principle / at least / a kind of ] manganese

metallic element, and said non-manganese metallic element is related with the powdered positive active material characterized by existing in some [ at least ] surface parts of the particle which constitutes said powdered positive active material.

it is desirable to have some [ at least ] surface parts of the particle which constitutes said powdered positive active material, i.e., the part in which a non-manganese metallic element exists, \*\*, and the structure shown by formula:  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  (the inside of a formula and M -- aluminum, Mg, V, Cr, Fe, Co, nickel, or Zn -- to be shown -- x -- 0 -- super- -- one or less number -- it is -- y -- 0 -- super- -- it is one or less number).

Moreover, the second mode of this invention is a lithium manganese multiple oxide as an active principle, Aluminum, magnesium, vanadium, chromium, iron, cobalt, It is the powdered positive active material which consists of a non-[ which was chosen from the group which consists of nickel and zinc / at least / a kind of ] manganese metallic element. On the front face of the fine particles which were chosen from the group which consists of manganese oxide, oxy-manganese hydroxide, and manganese hydroxide and which consist of a kind at least The process which was chosen from the group which consists of the oxide, oxy-hydroxide, and hydroxide of said non-manganese metallic element and on which a kind is made to put at least, it was chosen out of the group which consists of the manganese oxide, oxy-manganese hydroxide, and manganese hydroxide which were prepared such -- with a kind at least The fine particles which were chosen from the group which consists of the oxide, oxy-hydroxide, and hydroxide of said non-manganese metallic element and which contain a kind at least It mixes with the salt containing a lithium hydroxide or a lithium, and is related with the powdered positive active material characterized by being prepared through the process which holds the process which prepares mixture, and its mixture in temperature of 300-1000 degrees C. Furthermore, the third mode of this invention is related with either of the above-mentioned powdered positive active material, a negative-electrode active material, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery that consists of nonaqueous electrolyte containing lithium salt.

in addition, the fourth mode of this invention was chosen from the group which consists of manganese oxide, oxy-manganese hydroxide, and manganese hydroxide -- let a kind be a main component at least The included fine particles Aluminum, magnesium, vanadium, chromium, iron, It suspends in the water solution containing the water solubility salt of at least a kind of non-manganese metallic element chosen from the group which consists of cobalt, nickel, and zinc. pass the process 1 which prepares suspension, the process 2 which adds a base to the suspension and is neutralized, and processes 1 and 2 -- it was chosen out of the group which consists of prepared manganese oxide as a main component, and oxy-manganese hydroxide -- with a kind at least Aluminum, magnesium, vanadium, chromium, iron, cobalt, The oxide of at least a kind of non-manganese metallic element chosen from the group which consists of nickel and zinc, The fine particles which were chosen from the group which consists of an oxy-hydroxide and a hydroxide and which contain a kind at least It mixes with the salt containing a lithium hydroxide or a lithium, and is related with the manufacture approach of the positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries which consists of a process 4 which holds the process 3 which prepares mixture, and its mixture in temperature of 300-1000 degrees C.

The nonaqueous electrolyte rechargeable battery with which the nonaqueous electrolyte

rechargeable battery of the third mode of this invention is characterized by putting a non-manganese metallic element for all of the fine-particles particles or its part in the particle manufacture process at a particle front face including the fine-particles particle to which this positive active material makes a lithium manganese multiple oxide the active principle in the rechargeable battery with which it consists of nonaqueous electrolyte which contains positive active material, a negative-electrode active material, and lithium salt at least is included.

The manufacture approach of the electrode active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries of the fourth mode of this invention, the fine particles which use manganese oxide and/or (oxy-) manganese hydroxide as a main component be suspend in the water solution containing cobalt salt, the fine particles obtain by make alkali act and make cobalt oxide and/or (oxy-) cobalt hydroxide put on the front face of the fine particles particle concerned and the salt containing a lithium hydroxide or a lithium be mix, and the manufacture approach of the electrode active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries characterize by hold in temperature of 300-1000 degrees C be include.

Below, this invention is explained at a detail.

Detailed description Have a powder configuration, namely, the positive active material of this invention is fine particles. Moreover, although the diameter of the particle which constitutes the fine particles can be chosen from the large range of 0.02-40 micrometers, from the view of manufacture of fine particles, and the ease of application to the fuel cell subsystem, 0.1-40 micrometers is suitable for it.

In this specification, the vocabulary a "particle" does not mean a globular form and points out each of the small particle which constitutes powder. Therefore, not only a spherical thing but things, such as the shape of a needle and a grain of rice and fibrous, are included by the concept of a "particle."

Although the particle which constitutes the powdered positive active material of this invention contains a lithium manganese multiple oxide as the active principle, at least the part in the particle contains a specific non-manganese metallic element further into the surface part.

the non-manganese metallic element used in this invention was chosen from the group which consists of aluminum, magnesium, vanadium, chromium, iron, cobalt, nickel, and zinc -- it is a kind at least. In these, chromium, aluminum, cobalt, and nickel are suitable especially, cobalt and nickel are still more suitable, and cobalt is the most suitable. Moreover, chromium, iron, cobalt, and nickel make a group among these non-manganese metallic elements.

"The particle to which a specific non-manganese metallic element exists in the surface part" in this invention, For example, the lithium manganese multiple oxide which contains said specific non-manganese metallic element on the front face of a lithium manganese multiple oxide particle The thing to which namely, (a non-manganese metallic element / lithium / manganese multiple oxide) come to adhere, It applies to a core part from the surface part, has the concentration gradient that a surface part is high and a core part is low (preferably 0) in a lithium manganese multiple oxide particle, and the thing which said specific non-manganese metallic element comes to contain is mentioned. The concentration gradient may be continuous or may be discontinuous. It is as follows when the latter is explained further. That is, it has the gestalt that the

specific non-manganese metallic element has diffused the latter particle toward the interior from the particle surface, therefore the gestalt is distinguished from the so-called dope structure where the non-manganese metallic element is contained in homogeneity in the lithium manganese multiple oxide. If the case where cobalt is used as a non-manganese metallic element is mentioned as an example and described concretely, in such a particle, the particle surface part contains cobalt by high concentration more relatively than the interior of a particle, and the interior of a particle is an original lithium manganese multiple oxide which does not contain cobalt, or contains cobalt by low concentration more relatively than the particle surface part.

Moreover, other modes of the powdered positive active material of this invention, It becomes a lithium manganese multiple oxide as an active principle from said specific non-manganese metallic element. On the front face of the fine particles which were chosen from the group which consists of manganese oxide, oxy-manganese hydroxide, and manganese hydroxide and which consist of a kind at least The process which was chosen from the group which consists of the oxide, oxy-hydroxide, and oxide of said specific non-manganese metallic element and on which a kind is made to put at least, The fine particles prepared such are mixed with the salt containing a lithium hydroxide or a lithium, and it is characterized by being prepared through the process which holds the process which prepares mixture, and its mixture in temperature of 300-1000 degrees C. A postscript is carried out about the detail of the production process.

As an example of manganese oxide,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , and  $\text{MnO}_2$  and  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  are mentioned. As an example of oxy-manganese hydroxide,  $\text{MnO}(\text{OH})$  and  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  are mentioned.  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  is mentioned as an example of manganese hydroxide.

Moreover, the fine particles which some manganese in those compounds becomes from what replaced by other elements (for example, calcium, magnesium, aluminum, titanium, zinc, chromium, cobalt, nickel, iron) as fine particles which were chosen from the group which consists of manganese oxide, oxy-manganese hydroxide, and manganese hydroxide, and which consist of a kind at least may be used.

In here, the vocabulary "covering" is a concept which includes not only adhesion but the condition that the exterior (near a surface) has the concentration gradient (it may be continuous or may be discontinuous) that it is high and the interior is low, and the non-manganese metallic element contains as described above.

As for a lithium manganese multiple oxide part, in the powdered positive active material of above-mentioned this invention, it is desirable to have the spinel type structure expressed with formula:  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  (x show the numeric value of 0 super-1 less or equal among a formula). moreover, it is desirable to have some [ at least ] surface parts of the particle which constitutes the powdered positive active material of this invention, i.e., the part in which a non-manganese metallic element exists, \*\*, and the structure shown by formula:  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  (the inside of a formula and M -- aluminum, Mg, V, Cr, Fe, Co, nickel, or Zn -- to be shown -- x -- 0 -- super- -- one or less number -- it is -- y -- 0 -- super- -- it is one or less number).

Subsequently, the manufacture approach of the powdered positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries of this invention is explained. Although the case where a non-manganese metallic element is cobalt is explained below, the same effectiveness is acquired even when any of the above-mentioned non-manganese metallic element are used.

An example of the manufacture approach of the positive active material concerning this invention is as follows. That is, the fine particles which were chosen from the group which consists of manganese oxide, oxy-manganese hydroxide, and manganese hydroxide and which use a kind as a main component at least are suspended in the water solution containing water-soluble cobalt salt, and suspension is prepared (process 1). Subsequently, blowing air or oxygen into the suspension preferably, a base (alkali) is added to the suspension and it neutralizes (process 2). it was chosen out of the group which becomes the front face of the fine particles which were chosen from the group which consists of manganese oxide, oxy-manganese hydroxide, and manganese hydroxide by actuation of this neutralization, and which use a kind as a main component at least from the oxide, oxy-hydroxide, and hydroxide of cobalt -- a kind is made to put at least That is, the sediment of a kind of layer chosen from the group which consists of the oxide, oxy-hydroxide, and hydroxide of cobalt is carried out at least. Thus, the prepared fine particles are rinsed, it mixes with the salt containing a lithium hydroxide or a lithium after desiccation, and mixture is prepared (process 3). 300-1000 degrees C of this mixture are held among air or an oxygen ambient atmosphere for 3 to 100 hours preferably [ it is desirable and ] in temperature of 400-900 degrees C (process 4). Thus, the positive active material of this invention is obtained.

Although it may be a water solution of water-soluble cobalt salt, if the water solution containing water-soluble cobalt salt is a water solution containing water-soluble cobalt salt and water-soluble manganese salt, it is still more desirable. When using the latter, the layer of the oxide of cobalt and manganese, an oxy-hydroxide, or a hydroxide is formed. As an example of water-soluble cobalt salt, a cobalt chloride, a cobalt nitrate, and cobalt sulfate are mentioned. As an example of water-soluble manganese salt, a manganese chloride, manganese nitrate, and a manganese sulfate are mentioned.

The base used for neutralization is dissociated in a water solution, produces a hydroxide ion, and means the matter which neutralizes an acid and produces a salt. As the example, a sodium hydroxide, ammonia, and a potassium hydroxide are mentioned. Although a base may be used as it is, it is desirable to use with the gestalt of the water solution of suitable concentration in respect of workability.

As an example of the salt containing a lithium, a lithium hydroxide, a lithium nitrate, and a lithium carbonate are mentioned.

A cobalt lithium manganese multiple oxide is generated by holding at least the mixture of a kind and the fine particles which contain cobalt especially in the surface part chosen from the group which consists of manganese oxide, oxy-manganese hydroxide, and manganese hydroxide, and the salt containing a lithium hydroxide or a lithium in temperature of 300-1000 degrees C. However, a cobalt lithium manganese multiple oxide mainly constitutes the surface part, and the core part mainly consists of a lithium manganese multiple oxide. If the temperature in this case is less than 300 degrees C, and advance of a reaction will be slow and will exceed 1000 degrees C on the other hand, since the particle which constitutes the fine particles containing the aforementioned cobalt will dissolve or diffusion of cobalt will become quick, cobalt will be spread even into the core part of a particle.

Other examples of the manufacture approach of the powdered positive active material of this invention are as follows. That is, manganese salt, such as manganese oxide or manganese carbonate, and manganese nitrate, is mixed with lithium salt, such as a lithium



hydroxide or a lithium nitrate, and mixture is prepared. Subsequently, the mixture is heated and a lithium manganese multiple oxide is obtained. As for this lithium manganese multiple oxide, it is desirable that it is what has the aforementioned spinel type structure. Thus, cobalt is added to the prepared lithium manganese multiple oxide. Addition of cobalt is performed as follows, for example. That is, a lithium manganese multiple oxide is suspended in the water-soluble salt of cobalt, and the water solution which contains the water-soluble salt of manganese in arbitration. A lithium hydroxide (base) is added to the suspension, and it is made to result in neutralization. The solid content in suspension is rinsed and it dries. Thus, the obtained fine particles are mixed with the salt of a lithium hydroxide or a lithium, and the obtained mixture is heated at 300-1000 degrees C. Thereby, cobalt can be added near the surface of a lithium manganese multiple oxide. As for the water solution for making a lithium manganese multiple oxide suspend, it is good that it is a thing containing both water-soluble salt of cobalt and water-soluble salt of manganese.

Moreover, the same positive active material as the above can be obtained also by adding a lithium hydroxide to the above-mentioned suspension, evaporating moisture subsequently for example, using rotary EBABORETA from the obtained suspension, and heating residue on evaporation at 300-1000 degrees C.

Especially when adding only cobalt to a lithium manganese multiple oxide, a thing [ calcinating at an elevated temperature comparatively ] is good for it (namely, when using the water solution which does not contain the water-soluble salt of manganese including the water-soluble salt of cobalt). Cobalt is spread by this baking. If too short in that case, for example, firing time, the lithium cobalt oxide layer in which an oxidation reduction property differs from a lithium manganese multiple oxide will be formed in a particle front face, consequently the electrode engine performance will deteriorate.

the manufacture approach of the inaccurate pole active material concerning above-mentioned this invention -- setting -- a non-manganese metallic element -- manganese -- receiving -- 0.1-20-mol % -- using is desirable. The concentration of the water-soluble salt of a non-manganese metallic element of the aqueous phase of suspension has the desirable concentration from which the amount of the element concerned becomes 0.05 - 5 % of the weight. Moreover, when using the water solution containing water-soluble manganese salt, the concentration of water-soluble manganese salt of the aqueous phase of suspension has the desirable concentration from which the amount of manganese becomes 0.05 - 5 % of the weight. As for the fine particles to suspend, it is desirable to use the amount which becomes 2 - 40 % of the weight on the basis of the water-soluble salt of a non-manganese metallic element and the amount of the water solution which contains water-soluble manganese salt in arbitration. As for the ratio to the manganese of a lithium, it is good that it is the ratio which the above mentioned spinel mold multiple oxide produces.

The nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention serves as either of the positive active material of above mentioned this invention, and a negative-electrode active material from the nonaqueous electrolyte containing lithium salt.

In the cell of this invention, an anode plate usually consists of binders for fixing positive active material, electric conduction material, and these to a substrate. As an example of electric conduction material, the powder of metals, such as carbon black, nature and artificial graphite, a carbon fiber and aluminum, and stainless steel, is mentioned.

Moreover, as an example of a binder, synthetic rubber, such as polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene resin (for example, thing marketed by the trade name of Teflon) and a styrene butadiene rubber, and polyisoprene rubber, is mentioned.

Cathode usually consists of a negative-electrode active material and a binder. As an example of a negative-electrode active material, nature and artificial graphite, and low crystallinity carbon, tin oxide, and a metal lithium are mentioned. Moreover, what was mentioned as an example of a binder as an example of the binder which constitutes an anode plate is mentioned.

In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention, an electrolyte is lithium salt. As an example of the lithium salt used in this invention,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ , and  $\text{LiPF}_6$  are mentioned. Moreover, as an example of the nonaqueous electrolyte in which the electrolyte is dissolved, ethylene carbonate, propylene carbonate, methylethyl carbonate, dimethyl carbonate, 1, 3-dioxolane, N-methyl oxazolidinone, and gamma-butyl lactone are mentioned.

The particle which the powdered positive active material of this invention serves as a lithium manganese multiple oxide as the active principle from specific non-manganese metallic elements, such as cobalt, and constitutes the powder concerned contains said many of non-manganese metallic elements rather than the interior on the front face. Degradation of the electrode engine performance which is easy to produce especially near a particle front face by this when deep discharge is reached especially is controlled.

In the lithium manganese multiple oxide as the conventional active principle, and the positive active material which contains cobalt further, the charge-and-discharge capacity of the cell using it decreased compared with the positive active material which does not contain cobalt. However, in the powdered positive active material in this invention, inside the particle which constitutes the powder, specific non-manganese metallic elements, such as cobalt, are contained only by the low ratio, or it is not contained substantially (that is, it is an original lithium manganese multiple oxide). Therefore, in the interior of a particle, loss of the charge-and-discharge capacity produced by addition of specific non-manganese metallic elements, such as cobalt, is not produced.

On the other hand, it is known from the former that addition of the cobalt to positive active material has effectiveness in improvement in a charge-and-discharge cycle durable property. The amount of specific non-manganese metallic elements, such as cobalt required in order to acquire such effectiveness, can also stop metallic elements, such as conventional cobalt, a little in this invention as compared with the case where it adds to homogeneity to the whole lithium manganese multiple oxide particle. When adding conventional cobalt to homogeneity at the whole particle (i.e., when forming dope structure), although about 10-20 mol % is made suitable to the amount of manganese, even if the amount of cobalt is an addition not more than it in this invention, the improvement effect of a charge-and-discharge cycle durable property may be acquired. Example Below a concrete example is shown and this invention is explained to it at a detail. However, it is not necessary to say that this invention is not what is limited only to these examples.

The "section" in the following examples expresses the "weight section."

Example 1 The 5 \*\*\*\*\* water-solutions 1000 section is made to suspend [ 1-2 micrometers of major axes, and the needlelike oxy-manganese hydroxide ( $\text{MnOOH}$ ) (Chuo Denki Kogyo Co., Ltd. make) 44 section with a shaft diameter of 0.1-0.3

micrometers ] the six sections and a manganese chloride tetrahydrate for cobalt chloride 6 hydrate. Blowing air into the obtained suspension, a sodium-hydroxide water solution (concentration: 4 % of the weight) is dropped, and it neutralizes. The suspension after neutralization is stirred for 2 hours. Then, the suspension is filtered and solid content is collected. Ion exchange water washes solid content and, subsequently it dries in 150-degree C oven. Thus, fine particles are obtained.

The 8.0 sections in the obtained fine particles ( $\text{Mn}:\text{Co}=20:1$  (mole ratio)) are mixed with the lithium-hydroxide-hydrate of the 1.95 sections. The obtained mixture is fabricated in the shape of a tablet using a molding machine. This is held at 600 degrees C for 72 hours, and the positive active material which uses a lithium manganese spinel multiple oxide as a main component is obtained.

It mixes mutually and, subsequently the positive-active-material 15 section, the graphite 1 section, the acetylene black 1 section, the polyvinylidene fluoride 1.5 section, and the N-methyl pyrrolidone 35 section are mutually distributed by the homomixer. The obtained mixture is applied on aluminum foil and it dries. Thus, a paint film is prepared. The obtained paint film is cut in a circle (active-material weight: about 20mg) of magnitude with a diameter of 18mm, and an anode plate is produced.

(Characterization)

Thus, the charge-and-discharge property was measured using the produced anode plate and the lithium counter electrode. Specifically it is the electrical potential difference of 3.3-4.3V within the limits, and charge and discharge were performed by 0.5mA constant current, and charge-and-discharge quantity of electricity was measured.

The mixed liquor of dimethyl carbonate and ethylene carbonate (1/1 (weight ratio)) was used for the polyethylene porosity film and the electrolytic solution, and  $\text{LiPF}_6$  (one mol/(l.)) was used for the electrolyte at the inter-electrode separator.

Example 2 Heat treatment is presented with a commercial manganese dioxide under the condition of 5 hours at the temperature of 600 degrees C. The 6 \*\*\*\*\* water-solutions 500 section is made to suspend cobalt chloride 6 hydrate for the manganic acid ghost 30 section prepared in response to such heat treatment. Blowing air into the obtained suspension, a sodium-hydroxide water solution (concentration: 4 % of the weight) is dropped at the bottom of stirring, and it neutralizes. The suspension after neutralization is stirred for 2 hours. Then, the suspension is filtered and solid content is collected. Ion exchange water washes solid content and, subsequently it dries in 150-degree C oven. Thus, powder is obtained.

The powder 8.0 obtained section ( $\text{Mn}:\text{Co}=10:0.7$  (mole ratio)) is mixed with the lithium-hydroxide monohydrate of the 2.0 sections. The obtained mixture is fabricated by the same approach as an example 1, and is heat-treated, and the positive active material which uses a lithium manganese multiple oxide with a particle diameter of about 5 micrometers as a main component is obtained.

An anode plate is produced by the same approach as an example 1 using the obtained positive active material.

Characterization was performed by the same approach as an example 1 using the anode plate.

Example 3 Heat treatment is presented with commercial manganese carbonate under the condition of 5 hours at the temperature of 600 degrees C. The manganic acid ghost (particle diameter: about 5 micrometers) prepared in response to such heat treatment is

processed by the same approach as an example 2, and powder (Mn:Co=10:0.7 (mole ratio)) is obtained.

The powder 8.0 obtained section is mixed with the lithium-hydroxide monohydrate of the 2.0 sections. The obtained mixture is heat-treated by the same approach as an example 1, and the positive active material which uses a lithium manganese multiple oxide as a main component is obtained.

An anode plate is produced by the same approach as an example 1 using the obtained positive active material.

Characterization was performed by the same approach as an example 1 using the anode plate.

Example 1 of a comparison The needlelike oxy-manganese hydroxide 8 same section is mixed with having used in the example 1 with the lithium-hydroxide monohydrate of the two sections. The obtained mixture is fabricated in the shape of a tablet using a molding machine. This is held at 600 degrees C for 72 hours, and the positive active material which uses a lithium manganese multiple oxide as a main component is obtained.

An anode plate is produced by the same approach as an example 1 using the obtained positive active material.

Characterization was performed by the same approach as an example 1 using the anode plate.

Example 2 of a comparison The manganese-dioxide 7.56 section is mixed with the lithium-hydroxide monohydrate of the 1.9 sections. The obtained mixture is fabricated in the shape of a tablet using a molding machine. This is held at 600 degrees C for 72 hours, and the positive active material which uses a lithium manganese multiple oxide as a main component is obtained.

An anode plate is produced by the same approach as an example 1 using the obtained positive active material.

Characterization was performed by the same approach as an example 1 using the anode plate.

Example 3 of a comparison The manganese-dioxide 7.56 section is mixed with the cobalt carbonate of the 1.14 sections, and the lithium-hydroxide monohydrate of the 2.2 sections. The obtained mixture is fabricated in the shape of a tablet using a molding machine. This is held at 800 degrees C for 72 hours, and the positive active material which uses a lithium manganese multiple oxide as a main component is obtained. In this positive active material, a cobalt element is not unevenly distributed in the surface part of the particle which constitutes positive active material, and exists in homogeneity at the whole.

An anode plate is produced by the same approach as an example 1 using the obtained positive active material.

Characterization was performed by the same approach as an example 1 using the anode plate.

Example 4 of a comparison The manganese carbonate 10 section is mixed with the cobalt carbonate of the 1.14 sections, and the lithium-hydroxide monohydrate of the two sections. The obtained mixture is held at 800 degrees C for 72 hours, and the positive active material which uses a lithium manganese multiple oxide as a main component is obtained. In this positive active material, a cobalt element is not unevenly distributed in the surface part of the particle which constitutes positive active material, and exists in

homogeneity at the whole.

An anode plate is produced by the same approach as an example 1 using the obtained positive active material.

Characterization was performed by the same approach as an example 1 using the anode plate.

The result of the characterization performed in the above-mentioned example and the example of a comparison is shown in Table 1.

If the positive active material of this invention is used so that clearly from the result, compared with a case (examples 1 and 2 of a comparison), it excels in the charge-and-discharge cycle durable property of a cell using the positive active material which uses the conventional lithium manganese multiple oxide as a main component, and initial charge-and-discharge capacity is almost equivalent. When the positive active material which, on the other hand, uses as a main component the lithium manganese multiple oxide with which a cobalt element exists in homogeneity is used (examples 3 and 4 of a comparison), compared with the examples 1 and 2 of a comparison, the fall of initial charge-and-discharge capacity is remarkable.

表 1

	重量当たりの初期充放電容量 (比較例 2 のリチウムマンガン複合酸化物を 100 とする)	容量維持率	
		20 サイクル	50 サイクル
実施例 1	92	0.97	0.97
実施例 2	92	0.96	0.94
実施例 3	92	0.96	0.94
比較例 1	100	0.80	0.73
比較例 2	100	0.76	0.69
比較例 3	85	0.94	0.92
比較例 4	85	0.94	0.92

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**